Über Anlagerungs- und Umlagerungsversuche mit Benzylidenanilin, über die durch Condensation von Anilin mit Acetaldehyd entstehenden Anhydrobasen, sowie über die Nitrile der α-Anilidopropionsäure und Phenylhydrazidoisobuttersäure und deren Verseifungsproducte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel

vorgelegt von

Ferdinand Eckstein

aus Darmstadt.

Darmstadt.

Joh. Conr. Herbert'sche Hofbuchdruckerei (Fr. Herbert).

1893.

Über Anlagerungs- und Umlagerungsversuche mit Benzylidenanilin, über die durch Condensation von Anilin mit Acetaldehyd entstehenden Anhydrobasen, sowie über die Nitrile der α-Anilidopropionsäure und Phenylhydrazidoisobuttersäure und deren Verseifungsproducte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel

vorgelegt von

Ferdinand Eckstein

aus Darmstadt.

Darmstadt.

Joh. Conr. Herbert'sche Hofbuchdruckerei (Fr. Herbert).

1893.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. **W. von Miller,** in dessen Laboratorium an der kgl. techn. Hochschule zu München vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die gütige Überlassung des Arbeitsmaterials und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

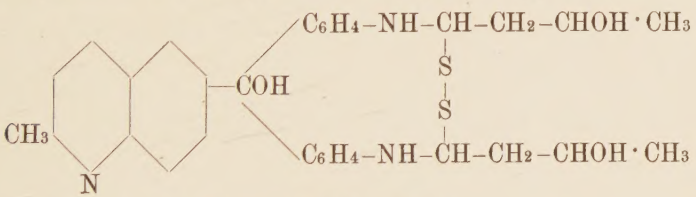
Zugleich erlaube ich mir, Herrn Dr. **J. Plöchl,** Privatdocent an der kgl. techn. Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für das meiner Arbeit gewidmete Interesse herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

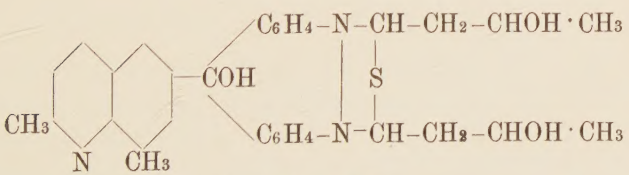
https://archive.org/details/IA41543921_0127

Einleitung.

Nach den Untersuchungen[1] von W. v. Miller und J. Plöchl über die Constitution des ersten grünen Anilinfarbstoffs, des Aldehydgrüns, befinden sich im Molecül dieses ziemlich complicirten Körpers zwei Aldolreste, welche durch Anhydritificirung von zwei Molecülen Aldol mit zwei Amidogruppen des Rosanilins dem entstandenen Triphenylmethancomplex anhängen. Es befinden sich also im Molecül des Aldehydgrüns zwei doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffbindungen in offener Kette. Diese doppelt gebundenen Atomgruppen sind es nun nach v. Miller und Plöchl, welche Bestandtheile einfacher Körper unter Lösung der doppelten Bindung aufnehmen. Die Formeln, welche beide Forscher für das technische Aldehydgrün aufstellten, sind folgende:



Lucius'sches Grün;



Usèbe'sches Grün.

Danach ist also Schwefel an die doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe getreten.

[1] Berl. Ber. XXIV, 1700.

Diese Annahme veranlassten W. v. Miller und J. Plöchl, die Anlagerungsfähigkeit von Schwefelwasserstoff und Blausäure bei anderen einfachen, solche doppelt gebundene Kohlenstoff-stickstoffgruppen enthaltenden, Körpern genauer zu untersuchen, wodurch sich ein weites Arbeitsgebiet eröffnete. Dasselbe erstreckte sich zunächst auf die sogenannten Schiff'schen Basen.

Die Resultate dieser Arbeiten sind unlängst in den Berichten der deutsch-chemischen Gesellschaft erschienen[1], und die ausführliche Berichterstattung der dort in aller Kürze beschriebenen Anlagerungs- und Umlagerungsfähigkeit des Benzylidenanilins, der Condensationsproducte von Anilin und Acetaldehyd, sowie der Nitrile der α-Anilidopropionsäure und Phenylhydrazidoisobuttersäure und deren Verseifungsproducte — bildet den Inhalt vorliegender Arbeit.

[1] Berl. Ber. XXV, 2020 und 3319.

Versuche mit Benzylidenanilin.

Unter den Schiff'schen Basen der aromatischen Aldehyde wird das Benzylidenanilin die bekannteste und wohl am genauesten untersuchte sein. Als solche verdiente sie zuerst einer näheren Untersuchung unterzogen zu werden. Ehe ich jedoch zum experimentellen Theil übergehe, seien hier kurz die erzielten Erfolge im voraus mitgetheilt.

Die Anlagerung von Blausäure an Benzylidenanilin, welche schon von Cech[1] ausgeführt wurde, gelang ohne jede Schwierigkeit. Das erhaltene Nitril erwies sich völlig identisch mit dem von Cech dargestellten. Nicht so verhielt sich dagegen die Base bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff; obwohl derselbe aufgenommen wurde, entstand doch nicht das erwartete Thioderivat.

Sehr interessant musste sich (hinsichtlich der bis jetzt noch fraglichen Stereoisomerie der Schiff'schen Basen) die Controle der von Schiff angegebenen Eigenschaft des Benzylidenanilins gestalten, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre in ein isomeres „basisches Diamin" überzugehen. Soviel Zeit und Arbeit ich jedoch auf die Wiederholung dieses Versuches verwendete, konnte ich einen isomeren Körper nicht erhalten.

Experimentelles.

Darstellung des Benzylidenanilins.

Die Base ist nach Schiff[2] leicht herzustellen, wenn man moleculare Mengen von Benzaldehyd und Anilin zusammengibt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction findet unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von Wasser nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5-NH_2 + OCH\cdot C_6H_5 = C_6H_5-N:CH\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

[1] Berl. Ber. XI, 246.

[2] Lieb. Annal. Snppl. III, 356.

Nach dem Erkalten erstarrt das Reactionsproduct zu einem Krystallmagma bei fast quantitativer Ausbeute. Durch Absaugen und Abpressen wurde dasselbe von Wasser und Spuren noch anhaftenden Anilins und Benzaldehyds befreit. Der Körper ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 49° und siedet bei 300° unzersetzt.

Anlagerungsversuch von Schwefelwasserstoff an Benzylidenanilin.

Die fein zerriebene Substanz wurde in einer Liebig'schen Trockenröhre mit trockenem Wasserstoff behandelt, worauf mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur von 40° hindurchgeleitet wurde. Schwefelwasserstoff wurde offenbar aufgenommen, denn die Substanz ging allmählich in einen dickflüssigen Zustand über. Beim Auswaschen mit Alkohol erhielt ich einen weissen amorphen Körper, welcher sich in siedendem Benzol vollständig löste und beim Erkalten sich amorph wieder ausschied. Salzsäure und Essigsäureanhydrid wirkten nicht auf ihn ein.

Dieser amorphe Körper wurde zwar analysirt, doch waren wegen der Schwerverbrennlichkeit desselben übereinstimmende Resultate nicht zu erzielen. Der Schmelzpunkt 162—167°, sowie der gänzliche Mangel an Stickstoff zeigten indess zur Genüge an, dass sich nicht etwa das gewünschte Thioderivat von der Formel:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH}}\cdot C_6H_5$$

gebildet hatte, sondern wahrscheinlich ein Thiobenzaldehyd (166—167° Baumann[1]); mithin eine Spaltung der Base in ihre Componenten eingetreten war.

Anlagerung von Blausäure an Benzylidenanilin.

Die Anlagerung von Blausäure ging leicht von statten, wenn ich zu einer alkoholischen Lösung der Base concentrirte Blausäure im Überschuss zugab. Ich erhielt so in quantitativer

[1] Berl. Ber. XXII, 2. 2603.

Ausbeute das Nitril, welches aus Aether und Benzol in zu Büschel vereinigten Nädelchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 85°, wie ihn auch Cech[1] angegeben hat.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,244 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,132 gr Wasser und 0,719 gr Kohlensäure.

II. 0,202 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 25,5 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und 718 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{12}N$	I.	II.
H = 5,76 pCt.	6,0 pCt.	—
C = 80,76 „	80,36 „	—
N = 13,45 „	—	13,33 pCt.

Versuche, eine stereoisomere Form des Benzylidenanilins herzustellen.

Schiff[2] will, wie schon erwähnt, durch Erhitzen der Base im zugeschmolzenen Rohre auf 200° während 10 Stunden ein isomeres „basisches Diamin“ erhalten haben, von dessen Eigenschaften er leider nur angibt, dass es dunkler gefärbt und leichter löslich in Alkohol sei, als die Base selbst.

Um diesen Körper zu gewinnen, erhitzte ich mehrere Röhren mit je 10 gr der Base 10 Stunden lang auf 180—200°. Die darauf angestellte Untersuchung ergab, dass der geschmolzene Röhreninhalt, welcher beim Erkalten wieder krystallinisch wurde, noch vollständig unverändert geblieben war.

Das Erhitzen im Schiessofen wurde darauf sechs Tage lang stets bei der erwähnten Temperatur fortgesetzt. Der Inhalt der Röhren wurde dabei allmählich etwas dunkler gefärbt, doch konnte ich mich bei den vorgenommenen Untersuchungen überzeugen, dass die Substanz vollkommen intact geblieben war, indem sie noch alle Eigenschaften besass wie vorher. Die Röhren wurden sodann auf 230—240° erhitzt. Als ich den Inhalt nun noch unverändert vorfand, wurde die Temperatur auf 280° gesteigert. Hierbei war die Substanz

[1] Berl. Ber. XI, 246.

[2] Lieb. Annal. Suppl. III, 356.

ganz dunkelbraun und zähflüssig geworden. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und erhitzt, wobei deutlich der Geruch nach Benzaldehyd wahrgenommen wurde. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak wurde die Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei reichlich Anilin überging, während in dem Kolben ein schwarzes Harz zurückblieb. Die Base war also zum Theil in ihre Componenten gespalten, zum Theil verharzt worden. Aus dem Harz konnte ein weiterer definirbarer Körper nicht isolirt werden. —

Um vielleicht auf anderem Wege zu einem Isomeren der Base zu gelangen, kochte ich 20 gr derselben mit ebensoviel Cyankalium in alkoholischer Lösung zehn Stunden lang am Rückflusskühler. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelben breiartigen Masse, aus welcher sich durch Auswaschen mit Alkohol ein weisses Pulver isoliren liess. Dasselbe krystallisirte aus Eisessig in kleinen sehr schwer verbrennbaren Nädelchen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind und bei 250—255° schmelzen. Concentrirte Salzsäure wirkte nicht auf diesen Körper ein, während er mit concentrirter Schwefelsäure in Lösung ging, aus welcher er beim Übersättigen mit Ammoniak wieder unverändert abgeschieden wurde.

Aus dem Waschalkohol krystallisirten nach längerem Stehen gelbe durchscheinende rhombische Täfelchen aus, welche bei 138—140° schmolzen und sich aus Alkohol, Aether und Benzol umkrystallisiren liessen. Leider konnte ich von dem letzteren Körper trotz Verarbeitung grösserer Quantitäten von Benzylidenanilin genügende Mengen nicht erhalten, so dass ich von einer eingehenden Untersuchung abstehen musste.

Über die durch Condensation von Anilin mit Acetaldehyd erhaltenen Anhydrobasen, sowie über das Nitril des Aethylidenanilins und dessen Verseifungsproducte.

Von den mit aliphatischen Aldehyden gebildeten Schiff'schen Basen waren die meisten bis jetzt bei weitem nicht so wohl definirte Körper, als die der aromatischen Reihe. Selbst über

die wenigen genauer untersuchten waren die Litteraturangaben noch mangelhaft genug und zum Theil der Wahrheit nicht entsprechend.

Schiff[1], welcher sich am ausführlichsten über diese Körperklasse ausspricht, erhält mit Anilin und Acetaldehyd zwei Verbindungen: ein Oel, welches er sich durch Wechselwirkung von zwei Molecülen Anilin mit einem Molecül Aldehyd unter Austritt eines Molecüls Wasser folgendermaassen entstanden denkt:

$$2(C_6H_5{-}NH_2) + C_2H_4O = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_4 \\ 2C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right. + H_2O;$$

und einen krystallisirten Körper, welcher sich durch Einwirkung von zwei Molecülen Anilin auf zwei Molecüle Aldehyd unter Austritt von zwei Molecülen Wasser nach folgender Gleichung bilden soll:

$$2(C_6H_5{-}NH_2) + 2C_2H_4O = 2N \begin{pmatrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \end{pmatrix} + 2H_2O.$$

Nach der Vorschrift Schiff's verfahrend erhielt ich ebenfalls zwei Verbindungen, auch ein Oel und einen krystallisirten Körper, welche sich jedoch meinen Analysenbefunden nach bezüglich ihrer empirischen Zusammensetzung nicht von einander unterscheiden.

Für das Oel konnte ich nachweisen, dass es die typische Constitution der Schiff'schen Basen besitzen und mithin sich nach folgender Gleichung bilden muss:

$$C_6H_5{-}NH_2 + OCH \cdot CH_3 = C_6H_5{-}N : CH \cdot CH_3 + H_2O.$$

Diese einfache Form der Schiff'schen Base, welche nach v. Miller und Plöchl auch bei allen Homologen des Aethylidenanilins stets beim Zusammengeben des Amins und Aldehyds unter geeigneten Bedingungen anfangs entsteht, konnte ich leicht durch Anlagerung von Blausäure als Nitril fixiren. Beim Stehen geht der Körper indess unter Rothfärbung und theilweiser Verharzung in die polymere Form über.

Diese polymere Form stellt den zweiten, krystallisirten Körper Schiff's dar.

[1] Lieb. Annal. Suppl. III, 343.

Von diesem Körper konnte ich feststellen:

1. dass er dieselbe empirische Zusammensetzung hat, wie das als Oel gewonnene Aethylidenanilin;
2. dass auf Grund einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult das Molecül aus zwei Molecülen der einfachen Base entstanden sein muss;
3. dass eine Imidgruppe vorhanden ist, da der Körper eine Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung bildet;
4. dass das Acetylproduct Brom addirt, was auf das Vorhandensein einer doppelt gebundenen Kohlenstoffstickstoffgruppe schliessen lässt;
5. dass der Körper leicht in Chinaldin überzuführen ist.

Aus diesem Allem ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für die Constitution des Körpers eine der beiden folgenden Formeln:

I. $C_6H_5-N:CH\cdot CH_2-CH(CH_3)-HN-C_6H_5$;

II. $C_6H_5-NH-CH(CH_3)-C_6H_4-N:CH\cdot CH_3$.

Er war demnach entstanden, indem — nach Art der Aldolbildung aus Acetaldehyd:

$$OCH-CH_2-CH-CH_3$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$H-O$$

— sich ein Molecül Schiff'scher Base an ein anderes anlagerte, und dürfte die Reaction etwa in folgenden zwei Phasen verlaufen:

I.

1. $C_6H_5\text{-}N:CH\cdot CH_3 + OCH\cdot CH_3 = C_6H_5\text{-}N:CH\text{-}CH_2-CH\cdot CH_3$;
$$\diagdown\ \diagup$$
$$H\text{-}O$$

2. $C_6H_5\text{-}N:CH\cdot CH_2\text{-}CH\cdot CH_3 + NH_2\text{-}C_6H_5 =$
$$|$$
$$HO$$
$$C_6H_5\text{-}N:CH\cdot CH_2\text{-}CH\cdot CH_3;$$
$$|HOH|\ NH\cdot C_6H_5$$

II.

1. $CH_3\cdot CH:N\text{-}C_6H_5 + OCH\cdot CH_3 = CH_3CH:N\text{-}C_6H_4-CH\cdot CH_3$;
$$\diagdown\ \diagup$$
$$H-O$$

2. $CH_3\cdot CH:N\text{-}C_6H_4-CH\cdot CH_3 + NH_2\text{-}C_6H_5 =$
$$|$$
$$HO$$
$$CH_3\cdot CH:N\text{-}C_6H_4-CH\cdot CH_3.$$
$$|HOH|\ NH\cdot C_6H_5$$

Experimentelles.

Darstellung der krystallisirten dimolecularen Anhydrobase.

Zu je 20 gr Anilin — grössere Mengen begünstigen die Verharzung —, welches etwa in der gleichen Menge 90 procentigen Alkohols gelöst war, gab ich die moleculare Menge Acetaldehyd unter Eiskühlung nach und nach hinzu, so dass die Temperatur nicht über + 10° stieg. Unter lebhafter Reaction schied sich ein dunkelgelbes Oel ab, welches alsbald zu einer mehr oder weniger schmierigen, krystallinischen Masse erstarrte und bei längerem Stehen in eine zähe, roth gefärbte Harzmasse überging. Um den Körper in reinerer Form zu gewinnen, goss ich den Alkohol ab, löste den Krystallbrei in siedendem Aether und brachte das sich beim Erkalten ausscheidende Krystallpulver auf ein Filter. Manchmal bildeten sich die Krystalle schon so rein, dass ich sie ohne Behandlung mit Aether auf dem Filter sammeln konnte und nur mit Alkohol etwas zu waschen brauchte, um ein zur weiteren Verarbeitung fertiges Product zu haben.

War die Harzbildung indess schon weiter vorgeschritten, so bedurfte es zur Reingewinnung der Base einer grösseren Menge Aether; Zugabe von Petroläther beförderte dann die Abscheidung derselben.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1594 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1145 gr Wasser und 0,4708 gr Kohlensäure.

II. 0,202 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22,2 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und 724 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{18}N_2$	I.	II.
H = 7,57	7,71	— pCt.
C = 80,67	80,5	— „
N = 11,76	—	11,98 „

Beim Umkrystallisiren aus Aether erhielt ich schön ausgebildete bis einen halben Centimeter grosse Krystalle. Herr Prof. Haushofer, welcher die Güte hatte, dieselben zu untersuchen, theilte mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: rhomboedrisch-hexagonal.

$a : c = 1 : 0{,}8326.$

Die in Folge ungleicher Flächenentwicklung oft sehr unsymmetrisch gestalteten Krystalle repräsentiren vorherrschend die Combination:

$$R - \tfrac{1}{2} R = \pi(10\bar{1}0) \cdot \pi(01\bar{1}2).$$

Hie und da treten untergeordnet auch die Flächen des Prismas $\infty P = \pi(10\bar{1}0)$ auf.

Kantenwinkel:

		Gemessen:	Berechnet:
$(10\bar{1}1)(\bar{1}101)$	=	*106°12'	— —
$(01\bar{1}2)(1\bar{1}02)$	=	135°58'	136°0'
$(10\bar{1}1)(1102)$	=	143°0'	143°4'

* Die Brüchigkeit der Krystalle gestattete ein Schleifen derselben zum Zweck der genaueren optischen Untersuchung nicht. Spaltbarkeit sehr undeutlich nach R. — Interessant bleibt die Aehnlichkeit der Formen und des Axenverhältnisses mit den rhomboedrischen Carbonaten.

Der Körper schmilzt bei 126°, löst sich schwer in Benzol und Alkohol, leichter in Aether und siedet bei 300° zum grössten Theil unzersetzt. Er lagert im Gegensatz zum Anhydroformaldehyd[1] keine Blausäure und keinen Schwefelwasserstoff an; dagegen bildet er eine Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindung, woraus sich die Anwesenheit einer Imidgruppe ergibt. Mit Salzsäure wie auch mit Essigsäure erhitzt wird der Körper in Chinaldin übergeführt. Die quantitative Bestimmung desselben, welche Herrn Prof. v. Miller für seine Arbeit über Chinaldinsynthese[2] interessirte, ergab 22,0 pCt. Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt.

10 gr Base wurden mit 25 gr concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die Hauptmenge der Salzsäure verdampft war. Der Rückstand wurde sodann mit Natronlauge neutralisirt, und das hierdurch abgeschiedene Oel, welches aus Anilin und Chinaldin bestand, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers betrug das Gewicht des Oeles 11,44 gr. Behufs Trennung des Chinaldins

[1] Berl. Ber. XXV, 2028.
[2] Berl. Ber. XXV, 2072.

vom Anilin stellte ich das Pikrat des ersteren her, indem ich das Oel, in der doppelten Menge Alkohol gelöst, zu einer alkoholischen Lösung von 21 gr Pikrinsäure gab. Das ausgeschiedene Pikrat wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen bei 100° betrug das Gewicht desselben 5,7 gr; daraus berechnen sich 2,2 gr oder 22 pCt. Chinaldin.

Oxydation der dimolecularen Base.

Um aus den durch Oxydation etwa zu erzielenden Spaltungsproducten eine Bestätigung der für die Base aufgestellten Constitutionsformeln zu erhalten, wurden 30 gr derselben in mehreren Portionen in alkalischer Lösung mit einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Sobald die rothe Farbe des Kaliumpermanganats nicht mehr verschwand, wurde mit Aether ausgeschüttelt; jedoch zeigte sich beim Verdunsten desselben, dass sich nichts darin gelöst hatte. Die von dem Aether getrennte wässerige Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Braunstein filtrirt, und das Filtrat eingedampft. Der alkoholische Auszug des Rückstandes wurde nach dem Filtriren verdunstet, und der rückständige ölige Körper in Wasser gelöst. Die mittelst Thierkohle gereinigte wässerige Lösung wurde nach dem Filtriren verdampft, und der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. — Die wenigen beim Verdunsten des Alkohols sich ausscheidenden nadelförmigen Kryställchen gestatteten jedoch nur zu constatiren, dass eine Amidosäure entstanden war. Der Körper löste sich nämlich leicht in fixen Alkalien auf und entwickelte mit Natronlauge erwärmt Ammoniak; derselbe war löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich dagegen in Aether; seinen Schmelzpunkt hatte er bei 126—128°. Diesen Eigenschaften nach zu urtheilen, konnte die Anilidoessigsäure entstanden sein, deren Bildung mit den aufgestellten Formeln im Einklang stände.

Acetylderivat der dimolecularen Base.

Die Acetylverbindung erhielt ich sowohl durch Erhitzen der Base mit der mehrfachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120°, als auch durch vierstündiges

Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Das in beiden Fällen entstehende braune ölige Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, worauf sich ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel abschied. Die Krystallmasse löste sich in heissem Alkohol und Benzol, aber nur sehr schwer in siedendem Aether, aus welchem der Körper beim Erkalten sich sofort wieder abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt erhielt ich denselben in wohlausgebildeten Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 188°.

Eine ziemliche Anzahl sowohl mit Kupferoxyd als auch mit chromsaurem Blei in offenen und geschlossenen Röhren ausgeführter Analysen lieferten indess für den Kohlenstoff keine mit der Theorie übereinstimmende Zahlenwerthe, was wohl der Schwerverbrennbarkeit des Körpers zuzuschreiben ist.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1776 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd in geschlossenem Rohre verbrannt 0,121 gr Wasser und 0,4895 gr Kohlensäure.

II. 0,197 gr Subst. gaben mit chromsaurem Blei in geschlossener Röhre verbrannt 0,139 gr Wasser und 0,5445 gr Kohlensäure.

III. 0,167 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 14,25 ccm feuchten Stickstoff bei 16,0° und 721 mm Bar.

IV. 0,2975 gr Subst. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 25,0 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und 718 mm Bar.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{18}H_{20}N_2O$	I.	II.	III.	IV.	
H = 7,14	7,5	7,94	—	—	pCt.
C = 77,14	75,21	75,37	—	—	„
N = 10,0	—	—	9,46	9,3	„

Das Acetylproduct versuchte ich mittelst metallischen Natriums sowohl in alkoholischer wie in amylalkoholischer Lösung zu reduciren.

Diese Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Ziel; es wurde dabei jedesmal das unveränderte Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen. Dagegen gelang die Anlagerung von Brom.

Bromirung der Acetylverbindung.

10 gr der Acetylverbindung wurden in 50 gr Eisessig gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge Brom = 7,5 gr, ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Eiskühlung zugetropft. Gegen Ende der Operation erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, welcher bei längerem Stehen in ein dickflüssiges gelbes Oel überging. Aus der alkoholischen Lösung desselben krystallisirten weisse Blättchen mit dem Schmelzpunkt 151—153°. Eine qualitative Analyse derselben mittelst Aetzkalk ergab, dass sich eine Bromverbindung gebildet hatte.

Dieses Bromproduct, in absolutem Alkohol gelöst, versuchte ich mit alkoholischer Kalilauge, sowie mittelst Natriumamalgams zu reduciren, was mir jedoch nicht gelang. Das Ausgangsmaterial blieb theils unverändert, theils wurde das Brom aus demselben wieder eliminirt, ohne dass Wasserstoff an dessen Stelle getreten wäre, so dass ich die Acetylverbindung in ziemlicher Menge wieder zurückerhielt.

Benzoylderivat der dimolecularen Base.

Die Benzoylirung wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in folgender Weise ausgeführt:

5 gr der Base wurden in ca. 100 gr Benzol, welchem etwas Natronlauge zugesetzt war, gelöst und mit 4 gr Benzoylchlorid, welches nach und nach tropfenweise zugegeben wurde, eine Stunde lang geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurde geprüft, ob die Mischung noch alkalisch reagirte, und nöthigenfalls etwas Natronlauge zugesetzt. Schon während der Operation schieden sich weisse Krystallblättchen der gebildeten Benzoylverbindung aus. Dieselben sammelte ich auf einem Filter und krystallisirte sie aus siedendem Benzol um.

Der Körper schmilzt glatt bei 218°, ist unlöslich in Alkohol und Aether und zeigt sich völlig indifferent gegen Säuren.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,190 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,117 gr Wasser und 0,56 gr Kohlensäure.

II. 0,213 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1275 gr Wasser und 0,6295 gr Kohlensäure.

III. 0,164 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 7,5° und 726 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{23}H_{22}N_2O$	I.	II.	III.	
H = 6,4	6,8	6,6	—	pCt.
C = 80,7	80,36	80,61	—	„
N = 8,18	—	—	8,5	„

Aethylidenanilin, C_6H_5–N : CH · CH_3.

Modificirte ich die Darstellung der festen Base in der Weise, dass ich 21 gr Anilin in einem Liter Wasser löste und die berechnete Menge Acetaldehyd auf einmal zugab, so sonderte sich neben der als ein weisses Pulver ausfallenden dimolecularen Base auch ein gelbes Oel ab. Dieses Oel lagert mit Leichtigkeit Blausäure an und stellt, wie das daraus entstehende Nitril gezeigt hat, die einfache und wirkliche Schiff'sche Base von der Formel:

$$C_6H_5–N : CH \cdot CH_3$$

dar.

Das durch Anlagerung von Blausäure an diese Aethylidenbase entstehende Nitril hat dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie das von Tiemann durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidencyanhydrin hergestellte[1].

Die einfache Aethylidenbase bildet sich, wie schon erwähnt, auch bei der Darstellung der festen dimolecularen Base in alkoholischer Lösung. Lässt man auf das sich dabei anfangs abscheidende Oel sofort, nachdem man es rasch von dem überstehenden Alkohol getrennt hat, concentrirte Blausäure einwirken, so lagert sich dieselbe an unter Bildung eines Nitrils, welches genau mit dem von Tiemann hergestellten übereinstimmt.

Das gleiche Nitril erhielt ich auch durch Einwirkung von concentrirter Blausäure auf das nach der Geigy'schen Patentvorschrift hergestellte Aethylidenanilin.

[1] Berl. Ber. XV, 2035.

Es liegt also in allen diesen öligen Producten die einfache Aethylidenbase vor.

Bei der Darstellung der Base nach der Geigy'schen Patentschrift verfuhr ich folgendermaassen:

Zu einer Lösung von 20 gr Anilin in 10 gr Alkohol, welche mit 10 gr einer 33 procentigen Natronlauge versetzt war, gab ich 9,4 gr Acetaldehyd, mit 15 gr Wasser vermischt, auf einmal hinzu. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei und sonderte sich in zwei trübe Schichten, eine untere gelbe und eine obere braune. Letztere, mittelst Scheidetrichter von der unteren getrennt, stellte nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter eine klare ölige Flüssigkeit dar. Bei Zugabe von concentrirter Blausäure zu derselben steigerte sich die Temperatur der Mischung um 20°, und es erfolgte beim Verdunsten der überschüssigen Blausäure alsbald Abscheidung des Nitrils in schönen seidenglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 92°.

Eine neue und allgemein anzuwendende Darstellung des Nitrils besteht indess darin, dass man zu einem Gemisch von Anilin und concentrirter Blausäure in ätherischer Lösung die berechnete Menge Acetaldehyd gibt. Das Anilin kann durch jedes andere primäre Amin, der Acetaldehyd durch einen beliebigen anderen Aldehyd ersetzt sein, ohne dass diese Reaction versagen würde. Unter lebhafter Reaction und Abscheidung von Wasser geht die Nitrilbildung quantitativ vor sich.

Aus Aether und Benzol krystallisirt das Nitril des Aethylidenanilins in monoklinen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 92°, wie ihn auch Tiemann angegeben hat.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,249 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,153 gr Wasser und 0,672 gr Kohlensäure.

II. 0,225 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 41,0 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 719 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{10}N_2$	I.	II.	
H = 6,84	6,82	—	pCt.
C = 73,97	73,6	—	„
N = 19,17	—	19,18	„

Verseifung des Nitrils.

Die Verseifung führte ich nach Angabe Tiemann's[1] in der Weise aus, dass ich das Nitril in der achtfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löste, die Lösung zwei Tage lang stehen liess und nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser mit Ammoniak neutralisirte, wobei das Amid ausfiel. Dasselbe krystallisirte in monoklinen Täfelchen mit dem Schmelzpunkt 140°. Ich erhielt so aus 10 gr Nitril 11 gr Amid.

Um die zugehörige Säure zu gewinnen, erhitzte ich das Amid drei Stunden lang auf dem Wasserbad mit verdünnter Salzsäure. Die überschüssige Säure liess ich verdampfen und nahm den Rückstand mit Wasser auf. Auf Zusatz von Ammoniak bis zur neutralen Reaction der Lösung fiel die Aethylidenpropionsäure aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt als krystallinisches, weisses Pulver mit dem Schmelzpunkt 163° erhalten wurde. Die Eigenschaften der Säure wie des Amids stimmen mit den von Tiemann angegebenen überein. Um jedem Zweifel an der Identität der beiden Körper zu begegnen, führte ich zwei Analysen der Säure aus, deren Zahlenergebnisse auf die Formel der Anilidopropionsäure stimmen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1666 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,112 gr Wasser und 0,3945 gr Kohlensäure.

II. 0,241 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 19,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{11}NO_2$	I.	II.	
H = 6,7	7,1	—	pCt.
C = 65,4	65,2	—	„
N = 8,4	—	8,6	„

Über das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte.

W. v. Miller und J. Plöchl zogen im weiteren Verlaufe ihrer Arbeit die den Schiff'schen Basen ähnlich constituirten

[1] Berl. Ber. XV, 2036.

Hydrazone in das Bereich ihrer Forschungen. Von diesen erweckten das Aethylidenphenylhydrazon und Acetonphenylhydrazon ein besonderes Interesse, indem dieselben durch Anlagerung von Blausäure Nitrile bildeten, welchen a priori folgende symmetrische Constitution zuzuschreiben war[1]:

C_6H_5-NH-NH $CH(CN)\cdot CH_3$ C_6H_5 NH–NH $C(CN)(CH_3)$[2]

Phenylhydrazidopropionitril Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril,

die aber demgegenüber merkwürdiger Weise dieselben Schmelzpunkte hatten, wie die von Reissert durch Einwirkung von Acetaldehydcyanhydrin und Acetoncyanhydrin auf Phenylhydrazin hergestellten Nitrile der Phenylhydrazidopropionsäure und Phenylhydrazidoisobuttersäure, welchen dieser Forscher folgende unsymmetrische Constitution zuschrieb[2]:

C_6H_5–N–$CH(CN)\cdot CH_3$ C_6H_5–N–$C(CN)(CH_3)$[2].

NH_2 NH_2

Nachdem W. v. Miller und Rhode kürzlich[3] nachgewiesen haben, dass das nach Reissert hergestellte Phenylhydrazidopropionnitril und das durch Anlagerung von Blausäure an Aethylidenphenylhydrazon gebildete identisch sind, und dass dasselbe nicht, wie Reissert glaubte, unsymmetrisch, sondern vielmehr symmetrisch zusammengesetzt ist, so musste das Gleiche auch für das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsproducte gelten. Die diesbezügliche von mir auf Anregung des Herrn Professor von Miller angestellte Untersuchung hat dies auch zweifellos erwiesen, indem das durch Anlagerung von Blausäure an Acetonphenylhydrazon entstehende Nitril völlig identisch ist mit dem von Reissert aus Acetoncyanhydrin und Phenylhydrazin dargestellten Product.

Inzwischen hat Reissert in einer letzthin[4] erschienenen Publication die Richtigkeit der Auffassung der Herrn v. Miller

[1] Reissert (Berl. Ber. XXV, 2705) hält es jedoch mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Bischoff und Mintz über Anilido- und Tolnidoisobuttersäure (Berl. Ber. XXV, 2326) für möglich, dass denselben die Constitution: CH_3-$CH(CN)CH_2$-NH-NH-C_6H_5 zukommt.

[2] Berl. Ber. XVII, 1456.

[3] „ „ XXV, 2056.

[4] „ „ XXV, 2701.

und Rhode für das Phenylhydrazidopropionnitril einwandslos zugestanden.

Noch möge die Mittheilung über die Beobachtungen, die ich beim Verseifen des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils gemacht habe, dem experimentellen Theil in Kürze vorausgeschickt werden.

Reissert hatte beim Verseifen grosse Schwierigkeiten. Mit concentrirter wässeriger Salzsäure blieb das Nitril nach seinen Angaben selbst bei 14tägigem Stehen der Lösung unverändert[1]. Beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure erhielt er statt des erwarteten Amids ein Imid[2]. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure endlich kam er nicht zu der gewünschten Phenylhydrazidoisobuttersäure, sondern zu deren Anhydrid[3]. Die freie Säure konnte Reissert überhaupt nicht erhalten; dieselbe soll sich vielmehr beim Freiwerden in Wasser und ihr Anhydrid zersetzen[4].

Von diesen Resultaten Reissert's weichen die von mir erzielten wesentlich ab.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus dem Nitril statt der freien Säure allerdings deren Anhydrid; denn die freie Säure geht, wie ich fand, durch concentrirte Schwefelsäure in das Anhydrid über. Dagegen findet ein freiwilliger Zerfall der Säure in Wasser und ihr Anhydrid, wie ihn Reissert (l. c.) beobachtet haben will, durchaus nicht statt. Die freie Säure ist vielmehr verhältnissmässig beständig und wird ohne Schwierigkeiten erhalten, wenn man die Verseifung mit concentrirter Salzsäure vornimmt, und es erscheint unverständlich, dass Reissert diese Verseifung nicht durchzuführen vermochte.

Mit alkoholischer Salzsäure erhielt ich in ganz normaler Weise das Amid und nicht Reissert's Imid von der Formel: C_6H_5-N(NH_2)-C-(CH_3)^2-CO-NH-CO-(CH_3)^2-C-(NH_2)N-C_6H_5. Auffallend ist allerdings die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes meines Amids mit dem von Reissert für sein Imid bezeichneten (117°); aber die von mir erhaltenen analytischen Zahlen beweisen mit Sicherheit, dass das Amid vorlag. Dem

[1] Berl. Ber. XVII, 1459.
[2] „ „ XVII, 1460.
[3] „ „ XVII, 1459.
[4] „ „ XVII, 1460.

gegenüber weisen die analytischen Resultate Reissert's auf's Unzweideutigste auf seine Imidformel hin. Es besteht also hier ein Widerspruch, der nur auf einem Irrthum, und zwar nach den Ergebnissen meiner Versuche, auf einem Irrthum Reissert's beruhen kann. Ein Imid konnte ich trotz vieler Bemühungen überhaupt nicht erhalten.

Experimentelles.

Acetonphenylhydrazon, $C_6H_5-NH-N:C(CH_3)^2$.

Dasselbe stellte ich nach Angaben Fischer's[1] her, indem ich 100 gr Phenylhydrazin mit soviel käuflichem Aceton (Sdp. 56–58°) versetzte, bis die gelbe Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Das somit fertige Reactionsproduct wurde, nachdem es mittelst kohlensauren Kalis möglichst von Wasser befreit war, im Vacuum destillirt. Bei 110° ging noch etwas überschüssiges Aceton über, dann stieg der Quecksilberfaden des Thermometers bei einem Druck von 93 mm rapid auf 170°, und es destillirte das Hydrazon als gelbes Oel über.

Anlagerung von Blausäure an Acetonphenylhydrazon.

Ich versetzte Acetonhydrazon in ätherischer Lösung mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge concentrirter Blausäure und liess nach eintägigem Stehen den Aether und die überschüssige Blausäure verdunsten. Es schied sich dabei das Nitril der Phenylhydrazidoisobuttersäure: $C_6H_5-NH-NH-C(CN)(CH_3)^2$ ab, welches aus Aether in schönen, weissen, monoklinen Tafeln krystallisirte, deren Ecken an der längeren Axe meist abgestumpft waren. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 70°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und unlöslich in Wasser. In starken Säuren löst es sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen schneller, jedoch unter Blausäureabspaltung auf. Ganz dieselben physikalischen Eigenschaften gibt auch Reissert von seinem auf anderem Wege erhaltenen Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril an, und sind daher beide Nitrile als identisch zu betrachten.

[1] Annal. d. Chem. 236, 126; Reisenegger, Berl. Ber. XVI, 602.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,331 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,229 gr Wasser und 0,830 gr Kohlensäure.

II. 0,1905 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 41,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 722 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{13}N_3$	I.	II.	
H = 7,43	7,6	—	pCt.
C = 68,57	68,4	—	„
N = 24,00	—	24,16	„

Bequemer erhielt ich das Nitril, wenn ich nach der bei dem Nitril des Aethylidenanilins erwähnten Methode[1] zu einer Lösung von Phenylhydrazin und concentrirter Blausäure in Aether unter Eiskühlung die berechnete Menge Aceton gab und die Mischung zwei Stunden lang in einer Druckflasche bei allmählichem Anwärmen im Wasserbad erhitzte. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ.

Darstellung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils nach Reissert.

Um das Nitril auf dieselbe Weise wie Reissert[2], nämlich aus Acetoncyanhydrin und Phenylhydrazin herzustellen, liess ich zu einem Gemisch von 70 gr pulverisirtem Cyankalium, 60 gr Aceton und ebensoviel Aether unter Eiskühlung 96 gr 38procentiger Salzsäure (die zur Zersetzung des Cyankaliums berechnete Menge) langsam unter Umschütteln zutropfen. Hierauf gab ich 50 gr, etwa die Hälfte der theoretischen Menge Phenylhydrazin hinzu und erhitzte das Gemisch in einer Druckflasche vier Stunden lang im Wasserbad. Nach dem Erkalten schüttelte ich zur Entfernung etwa noch vorhandenen Phenylhydrazins mit verdünnter Salzsäure aus und liess nach Trennung derselben mittelst Scheidetrichters den Aether nebst überschüssiger Blausäure verdunsten, wobei das Nitril in weissen seidenglänzenden Blättchen auskrystallisirte. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und aus Aether umkrystallisirt. Ich fand die Angaben Reissert's über Schmelzpunkt, Löslich-

[1] Berl. Ber. XXV, 2032.

[2] „ „ XVII, 1454.

keitsverhältnisse und Verhalten gegen Säuren und Fehling'sche Lösung für das so erhaltene Nitril bestätigt, und entsprechen dieselben auf's Genaueste den Eigenschaften der auf vorerwähnten Wegen dargestellten Nitrile. Sie alle sind daher zweifellos identisch.

Verseifung des Phenylhydrazidoisobuttersäurenitrils mit gasförmiger Salzsäure.

Um zugleich auch durch den Vergleich der Verseifungsproducte Gewissheit über die Identität der Nitrile zu erhalten, löste ich, nach Angaben Reissert's verfahrend, je 10 gr der auf verschiedene Weisen erhaltenen Nitrile in je 100 gr absoluten Alkohols und leitete unter guter Eiskühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung wurde das zurückbleibende chokoladebraune salzsaure Salz mit Ammoniak zersetzt, und der sich abscheidende basische Körper, ein braunes Oel, mit Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten der benzolischen Lösung schied sich ein besonders an der Oberfläche schmutziggrün gefärbter Körper ab, welcher durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol als weisses seidenglänzendes Pulver vom Schmelzpunkt 117° erhalten wurde. Die Ausbeute betrug circa 45 pCt. der theoretischen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1459 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd in offener Röhre verbrannt 0,1045 gr Wasser und 0,332 gr Kohlensäure.

II. 0,105 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 22,0 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{15}N_3O$	I.	II.	
H = 7,7	7,95	—	pCt.
C = 62,1	62,05	—	„
N = 21,76	—	22,13	„

Zum Vergleich seien auch hier die Analysenresultate Reissert's für seinen bei 117° schmelzenden und von ihm als eine Imidverbindung erkannten Körper verzeichnet:

Berechnet für:	Gefunden:				
$C_{20}H_{27}N_5O_2$	I.	II.	III.	IV.	
C = 65,04	64,81	64,82	64,86	—	pCt.
H = 7,32	8,44	7,67	7,41	—	„
N = 18,97	—	—	—	19,3	„
O = 8,67	—	—	—	—	„

Der von mir erhaltene Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol krystallisirt er in monoklinen Pyramiden oder Täfelchen von fast rechteckiger Form. Auf Grund der Analysenresultate, sowie wegen der Ueberführbarkeit in die Phenylhydrazidoisobuttersäure, auf welche ich später zurückkommen werde, glaube ich den Körper als das Amid derselben ansprechen zu dürfen.

Reissert hält indess sein Verseifungsproduct, wie schon erwähnt, für ein Imid, welches sich durch Austritt eines Molecüls Ammoniak aus zwei Molecülen Amid in folgender Weise bilden soll:

$$C_6H_5\text{-}N(NH_2)\text{-}C\cdot(CH_3)^2 \qquad (CH_3)^2\cdot C\text{-}(NH_2)N\text{-}C_6H_5$$
$$CO \mid NH_2\ H \mid NH\cdot CO$$

und stützt diese Ansicht mit der beim Einleiten von Salzsäuregas während der Darstellung beobachteten Abscheidung von Salmiak, dessen Menge auch mit der Theorie übereinstimme. Die Abscheidung von Salmiak konnte ich ebenfalls bei einigen von mir ausgeführten Versuchen beobachten, doch fand dieselbe nur dann statt, wenn ich mit zu wenig Alkohol und bei zu schlechter Kühlung operirte. Dabei erzielte ich aber eine so geringe Ausbeute an Verseifungsproduct, dass ich den Versuch für misslungen halten musste. Verfuhr ich dagegen in der oben erwähnten Weise, so erfolgte keine Salmiakabscheidung, und ich erhielt das Amid in guter Ausbeute. Angenommen indess, es hätte sich bei eingetretener Abscheidung von Salmiak ein Imidkörper gebildet, was theoretisch nicht unmöglich wäre, so könnte derselbe nur in den dabei reichlich aufgetretenen Schmieren oder in den Mutterlaugen sich befunden haben. Aus diesen gewann ich aber mein Verseifungsproduct nicht, ebensowenig wie Reissert seinen Angaben nach das seinige; er muss demnach doch wohl denselben Körper wie ich, nämlich das Amid, unter den Händen gehabt haben.

Hierbei möchte ich noch eines bei dieser Verseifungsmethode beobachten und leicht zu Irrthum führenden Schmelzpunktcuriosums erwähnen. Bei zwei Versuchen fiel nämlich beim Einleiten von Salzsäuregas alsbald ein organischer weisser Körper aus, welchen ich anfangs für das Reissert'sche Imid hielt, weil er auch seinen Schmelzpunkt bei 117° hatte. Bei näherer Untersuchung erwies sich derselbe indess als das Hydrochlorat des Nitrils.

Verseifung des mit Acetonphenylhydrazon hergestellten Nitrils durch concentrirte wässerige Salzsäure.

Reissert gibt an, dass das Nitril mit concentrirter wässeriger Salzsäure, selbst bei 14tägigem Stehen, unverändert bleibe[1]. Ich fand dagegen, dass die Verseifung glatt vor sich ging, wenn ich das Nitril in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure in der Kälte löste und 10 bis 12 Tage lang stehen liess. Darauf verdünnte ich mit etwa dem gleichen Volum Wasser und neutralisirte mit Ammoniak, wobei das Amid sich als gelblich-weisse Masse reichlich abschied. Aus Benzol umkrystallisirt erhielt ich es, wie das nach der Reissert'schen Methode hergestellte Amid, als seidenglänzendes weisses Krystallpulver mit dem Schmelzpunkt 117°. Die Ausbeute betrug circa 80 pCt. der theoretischen. Aus Alkohol krystallisirte es wie jenes in monoklinen Pyramiden oder Täfelchen, und stimmte auch die Analyse auf das Amid. Beide Verseifungsproducte sind also zweifellos identisch.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,2505 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd in offener Röhre verbrannt 0,1755 gr Wasser und 0,574 gr Kohlensäure.

II. 0,1935 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 38,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° und 722 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{15}N_3O$	I.	II.	
H = 7,7	7,78	—	pCt.
C = 62,1	62,4	—	„
N = 21,76	—	21,71	„

[1] Berl. Ber. XVII, 1558.

Zum Vergleich wurde auch das auf anderem Wege gewonnene Nitril auf diese Weise verseift. Dasselbe lieferte ein ganz gleiches Verseifungsproduct.

Phenylhydrazidoisobuttersäure.

$C_6H_5-NH \cdot NH-C(CH_3)^2-COOH$.

Die Säure ist leicht und in quantitativer Ausbeute zu erhalten, wenn man das Amid derselben in salzsaurer Lösung längere Zeit kocht. Ich löste zu diesem Zweck je 10 gr von den nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Nitrile in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, liess so lange stehen, bis die Verseifung zum Amid vollzogen war, und dampfte dann die Lösung auf dem Wasserbad ein, bis die Hauptmenge der überschüssigen Säure verjagt war. Das rückständige salzsaure Salz nahm ich mit wenig Wasser auf und zerlegte es mit Ammoniak, wobei die Phenylhydrazidoisobuttersäure als hellbraune Masse ausfiel. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wird dieselbe fast weiss erhalten mit dem Schmelzpunkt 165—166°. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in weissen, seidenglänzenden, länglichen, monoklinen Täfelchen, ebenso aus Wasser; letzteres wirkt jedoch beim Kochen zersetzend auf sie ein. Noch sei bemerkt, dass die drei nach verschiedenen Methoden hergestellten Nitrile, wie nicht anders zu erwarten war, dieselbe Säure lieferten.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1625 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd in offener Röhre verbrannt 0,1105 gr Wasser und 0,369 gr Kohlensäure.

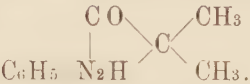
II. 0,1745 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd in offener Röhre verbrannt 0,118 gr Wasser und 0,3955 gr Kohlensäure.

III. 0,160 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 21,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22,0° und 722 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{10}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	III.	
H = 7,2	7,55	7,51	—	pCt.
C = 61,85	61,92	61,89	—	„
N = 14,43	—	—	14,56	„

Das salzsaure Salz der Säure erhält man, wenn die salzsaure Lösung derselben bis zu einer gewissen Concentration eingedampft wird. Es krystallisirt aus Aether in vierseitigen fast quadratischen Pyramiden mit abgestumpfter Spitze und schmilzt unter Zersetzung bei 182 - 183°.

Anhydrid der Phenylhydrazidoisobuttersäure.



Nach der Vorschrift[1] Reissert's trug ich 10 gr gepulvertes Nitril nach und nach in die achtfache Menge concentrirter Schwefelsäure ein und erwärmte auf dem Wasserbad, bis eine herausgenommene Probe, mit Natronlauge und schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, nach Uebersättigung mit Salzsäure keine Blausäurereaction mehr gab. Darauf verdünnte ich mit der dreifachen Menge Wasser und neutralisirte mit Ammoniak. Der von der eingedampften Flüssigkeit erhaltene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung verdunstet. Der benzolische Auszug des rothbraun gefärbten Rückstandes hinterliess beim Verdunsten das Anhydrid als weisse, seidenglänzende Blättchen. Dieselben konnte ich übrigens auch durch Ausschütteln der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit mittelst Aether oder Benzol gewinnen. Der Körper schmilzt bei 175° und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie es auch Reissert angegeben hat.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,105 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0898 gr Wasser und 0,262 gr Kohlensäure.

II. 0,0875 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 13,6 ccm feuchten Stickstoff bei 24,0° und 721 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{12}N_2O$	I.	II.	
H = 6,81	—[2]	—	pCt.
C = 68,18	68,04	—	„
N = 15,9	—	16,6	„

[1] Berl. Ber. XVII, 1458.

[2] Die Wasserstoffbestimmung ist verunglückt.

Ich konnte das Anhydrid auch aus der Phenylhydrazidoisobuttersäure herstellen, indem ich dieselbe in der achtfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löste, die Lösung zwei Tage lang stehen liess und nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak neutralisirte. Durch Ausschütteln mit Aether erhielt ich das Anhydrid, welches alle Eigenschaften mit dem auf obige Weise hergestellten gemein hatte. Auch gab die Analyse bis auf den Wasserstoff auf die Formel des Anhydrids stimmende Zahlen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,0765 gr Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0565 gr Wasser und 0,1925 gr Kohlensäure.

II. 0,080 gr. Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 25,0° und 725 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{10}H_{12}N_2O$	I.	II.	
H = 6,81	8,2 [1]	—	pCt.
C = 68,18	68,62	—	„
N = 15,90	—	16,2	„

Reduction des Amids.

Reissert stützte seine Auffassung von der Constitution der Phenylhydrazidoisobuttersäure resp. deren Derivate auf die Resultate, welche sich bei der Reduction seines „Imids“ ergeben hatten. War dasselbe asymmetrisch zusammengesetzt, so war die Abspaltung von Ammoniak zu erwarten:

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{–}N\text{–}NH_2 \\ | \\ (CH_3)^2\text{–}C\text{–}COOH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5\text{–}NH \\ | \\ (CH_3)^2\text{–}C\text{–}COOH \end{matrix} + NH_3,$$

während es bei symmetrischer Constitution sich wie alle Hydrazokörper verhalten und Anilin abspalten musste:

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{–}NH\text{—}NH\text{–}C(CH_3)^2\text{–}COOH. \\ +H \quad\quad +H \end{matrix}$$

[1] Bei dieser Differenz zwischen theoretischem und gefundenem Wasserstoff ist die geringe Menge angewendeter Substanz zu berücksichtigen, indem der schwer vermeidliche Fehler, welcher meistens zu viel Wasserstoff finden lässt, hier im Verhältniss grösser zum Ausdruck kommt.

Reissert fand als Spaltungsproducte Anilidoisobuttersäure und Ammoniak[1] und erklärte somit sein Nitril und dessen Verseifungsproducte für asymmetrisch.

Ich wiederholte den Versuch Reissert's, indem ich 5 gr Amid acht Stunden lang der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure aussetzte. Danach übersättigte ich den vierten Theil der Lösung mit Natronlauge und erwärmte eine Probe davon zur Prüfung auf Ammoniak. Das Auftreten des letzteren konnte deutlich wahrgenommen werden, und soll dasselbe nach Reissert von dem abgespaltenen isolirt stehenden Stickstoffatom herrühren. Da jedoch, wie ich später zeigen werde, bei der Reduction das Amid zur Säure verseift wird, so möchte ich das Auftreten von Ammoniak diesem Processe zuschreiben. Die übrige alkalische Lösung wurde zur Prüfung auf Anilin mit Wasserdampf überdestillirt, wobei indessen Anilin nicht nachzuweisen war. Erst bei einem zweiten etwas länger dauernden Reductionsversuch erhielt ich eine Reaction auf Anilin. Aus den restirenden drei Vierteln der mit Zinn und Salzsäure behandelten Lösung wurde Zinn mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem neutralisirten Filtrat beim Eindampfen ein hellbrauner Körper abgeschieden, welcher nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 165° hatte und durch seine Löslichkeit in Alkalien als Säure und zwar als die Phenylhydrazidoisobuttersäure erkannt wurde, worauf auch die Analysen stimmten. Dieselbe war hier offenbar durch Verseifung des Amids entstanden. Um Spaltungsproducte dieser Säure zu erhalten, wurde bei zwei weiteren Versuchen gleich die Säure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, einmal $9^1/_2$, das andere Mal 12 Stunden lang. Hierbei wurde Anilin reichlich abgespalten, welches schon bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühlrohre mit dem Auge und am Geruch leicht zu erkennen war. Die Abspaltung von Anilin geht indessen so träge von statten, dass ich bei der ersteren der beiden letzten Reductionen von 3 gr Säure nach dem Ausfällen des Zinns etc. 2 gr Säure wieder zurückerhielt, während bei der zweiten Reduction die zurückgewonnene Säure schon weniger betrug. — Es weisen also die von mir erhaltenen Spaltungsproducte auf

[1] Berl. Ber. XVII, 1462.

die symmetrische Form des Amids hin, während ich Anilidoisobuttersäure als Spaltungsproduct nicht nachzuweisen vermochte. Andererseits war es mir trotz eifrigen Bemühens nicht möglich, die infolge Abspaltung von Anilin zu erwartende, schwer fassbare Amidoisobuttersäure als ihr Kupfer- oder Silbersalz zu isoliren, falls dieselbe bei der lang dauernden Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs und der Salzsäure nicht schon einer weiteren Zersetzung unterlegen sein sollte.

Ganz neuerdings hat Reissert[1] durch Versuche mit dem Ester der Phenylhydrazidopropionsäure glaubhaft gemacht, dass die Entstehung der Anilidosäure nicht auf einem Reductionsprocess beruhe, sondern auf einer Abspaltung von Ammoniak unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure. Hiernach würde natürlich das Auftreten von Anilidoisobuttersäure bei der Reduction des Amids überhaupt nichts für die unsymmetrische Constitution beweisen. Ausserdem aber möchte ich, ohne die Möglichkeit einer Bildung von Anilidoisobuttersäure bestreiten zu wollen, darauf hinweisen, dass die bisherigen von Reissert gegebenen Daten doch nicht genügen dürften, um ihre Bildung als zweifellos erscheinen zu lassen. Eine Analyse des als Analidoisobuttersäure angesprochenen Spaltungsproductes hätte sich jedenfalls sehr empfohlen.

Oxydation der Phenylhydrazidoisobuttersäure mittelst Thierkohle.

Beim Kochen der in Natronlauge gelösten Säure mit Thierkohle erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt 132° (ungenau), welche nicht wie die von v. Miller[1] und Rhode[2] in gleicher Weise erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure beim Neutralisiren sofort ausfällt, sondern erst durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Wahrscheinlich war eine Azosäure entstanden, indem ein Analogon der soeben erwähnten Phenylhydrazinbrenztraubensäure wegen Mangels eines Wasserstoffatoms an dem ursprünglich doppelt gebundenen Kohlenstoffatom ausgeschlossen ist. — Die Untersuchung dieser Säure steht noch aus. —

[1] Berl. Ber. XXV, 2703.
[2] „ „ XXV, 2067.

Kurze Angabe der Hauptergebnisse.

1. Unfähigkeit des Benzylidenanilins, sich in eine isomere Base umzulagern, sowie ein seinem Nitril analog constituirtes Thioderivat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu bilden.
2. Herstellung und Constitutionsbeweis des einfachen Aethylidenanilins und einiger Derivate desselben.
3. Herstellung und Eigenschaften der dimolecularen aus Anilin und Acetaldehyd entstehenden Base, sowie einiger Derivate derselben.
4. Darstellung und Eigenschaften der Phenylhydrazidoisobuttersäure und einiger Derivate, nebst Nachweis der symmetrischen Constitution derselben.